

D10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-271039

(43)Date of publication of application : 19.10.1993

(51)Int.Cl.

A61K 7/09

(21)Application number : 04-098670

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 24.03.1992

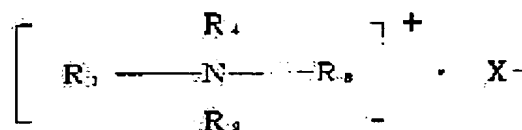
(72)Inventor : SUGIMOTO KENICHI
TANAKA KIYOKO

(54) FIRST AGENT FOR PERMANENT WAVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a first agent for permanent wave for protecting hair from heat of iron, forming wave by contact with an iron in a lower temperature and/or a shorter time than that of a conventional agent, especially not causing curl down during coating with a second agent.

CONSTITUTION: A first agent for permanent wave (first agent) for one by iron consisting essentially of a mercapto compound is blended with (A) one or more quaternary ammonium salts of the formula (one or two of R₁ to R₄ are 8-24C long-chain alkyl or long-chain hydroxyalkyl and the residue is 1-3C alkyl, hydroxyalkyl or benzyl; X is halogen or 1-3C alkyl sulfate) and (B) one or more anionic polymers such as alginic acid, pectic acid, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, hyaluronic acid, carboxymethyl cellulose, its sodium, potassium and ammonium salts in a ratio of 0.1-5wt.% component A and 0.1-20wt.% component B in the whole amount of the first agent to give a first agent having the above-mentioned effects.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3187521

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

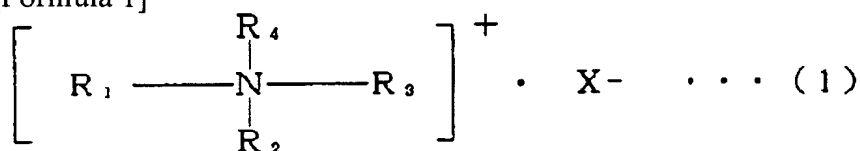
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] To the agent 1st agent for a permanent wave which uses a mercapto compound as a principal component, it is the (A) general formula (1).

[Formula 1]



(R1, R2, R3, and R4 are either an alkyl group, a hydroxyalkyl radical or benzyl among a formula, among these one piece thru/or two pieces are a carbon number 8 thru/or the long-chain alkyl group of 24, or a long-chain hydroxyalkyl radical, and the remainder is either a carbon number 1 thru/or the alkyl group of 3, a hydroxyalkyl radical or benzyl.) X -- a halogen atom or a carbon number 1 thru/or the alkyl sulfate of 3 -- meaning -- the agent 1st agent for a permanent wave characterized by coming to contain one sort of one sort or two sorts or more, and (B) anion nature polymer of the quarternary ammonium salt expressed, or two sorts or more.

[Claim 2] The agent 1st agent for a permanent wave according to claim 1 whose anion nature polymers are an alginic acid, a pectic acid, polyacrylic acid, Pori methacrylic acid, hyaluronic acid, a carboxymethyl cellulose and the sodium of these anion nature polymer, a potassium, and ammonium salt.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the agent 1st agent for a permanent wave for iron permanent waves (iron permanent wave) which makes a wave form in hair by iron actuation for hairdressing in more detail about the agent 1st agent for a permanent wave.

[0002]

[Description of the Prior Art] The agent for a permanent wave makes the 1st agent what added alkalis, such as ammonia, monoethanolamine, and triethanolamine, and was adjusted to pH 6-10, and becomes the water solution which uses mercapto compounds (reducing agent), such as thioglycolic acid and a cysteine, as base resin considering the water solution of oxidizers, such as sodium bromate and a hydrogen peroxide, as the 2nd agent.

[0003] And the mechanism which applies a wave to hair by this agent for a permanent wave is cut as a sulfhydryl group, it fixes to a rod etc. and it curls hair, it tends to oxidize a sulfhydryl group, tends to make hair generate a new disulfide bond, and tends to make it fix a wave by the 2nd agent by returning the disulfide bond of the cystine contained in the keratin protein in hair by the 1st agent.

[0004] warming which these agents for a permanent wave are generally classified [warming] according to the art and the operating instructions of the 1st agent, and they apply [warming] cold type Parma and the 40-60-degree C heat which are processed at a room temperature, and promotes a reaction more -- after rinsing after formula Parma and the 1st liquid processing, the iron permanent wave (iron permanent wave) which forms a firmer wave using the iron for hairdressing heated at 160-180 degrees C is mentioned.

[0005] however, in the permanent wave by such conventional drugs It is checked that hair receives damage according to extent of the wave effectiveness. Namely, the disulfide bond of the cystine cut by reduction by the 1st agent Form a disulfide bond as before completely by oxidization by the 2nd continuing agent, and it does not restrict reproducing to a cystine. A part of sulfhydryl group produced from the cystine by processing by the 1st agent receives superfluous oxidization by the 2nd agent, or it reacts with reducing agents, such as thioglycolic acid which remains in hair, and generates a disulfide bond. Some of such side reaction's mainly occurring and keratin protein will be eluted, and the residual part in hair not only also gives sense of incongruity and the friable sensibility to hair, but will receive damage with great hair according to causes, such as receiving physical and chemical change.

[0006] especially -- the -- in the iron permanent wave which fixes a wave after 1 agent processing using the heat by the iron for hairdressing, hair keratin protein receives thermal denaturation, and the damage is also large and is generated to the situation that hair goes out that an iron chips too much. Moreover, the phenomenon (curl down) in which the hair to which the wave was applied with much trouble was extended during the 2nd agent application in the process which oxidizes by the 2nd agent occurred after immobilization by iron actuation, and it became the result from which the time of immobilization with an iron and an image differed in many cases.

[0007] Therefore, in the iron permanent wave, it is low temperature as much as possible in the semantics which prevents the piece hair by heat, or a wave is formed by contact time with a short iron, and the agent 1st agent for a permanent wave for iron permanent waves with few curl downs is desired strongly that there are few bruises of hair. However, the present condition is that such agent

1st agent for a permanent wave for an iron is not yet found in a commercial scene.

[0008] moreover, the liquid [generally, many attempts are made in order to say damage on hair, and elution prevention of the protein from hair in the agent for a permanent wave, and as a well-known approach which blended the polymer, blend xanthan gum with JP,57-206606,A, for example, and] under operation -- there are not who and an unpleasant smell, a hand dry area is prevented, it is soft and agent the 1st agent for a permanent wave which forms an elastic wave is indicated. Moreover, as a well-known approach which blended quarternary ammonium salt, to JP,57-85309,A, keratin hydrolyzate is blended with quarternary ammonium salt, damage on hair is prevented, and the agent 1st agent for a permanent wave excellent in the feel of hair is indicated.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the above -- the well-known agent for a permanent wave -- using -- the -- when it rinses after 1 agent processing and the iron for hairdressing performs the iron permanent wave processing of immobilization of a wave, protection of hair is inadequate, it is impossible to also make low the temperature which cannot prevent damage on hair and forms a wave, and it is not enough in the effectiveness prevent generating of the curl down especially extended during the 2nd agent application

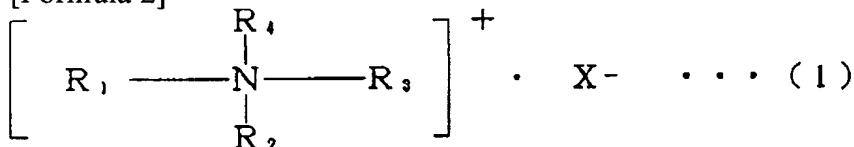
[0010] This invention protects hair from the heat by the iron, forms a wave by contact to the iron of low temperature or a short time rather than the conventional thing, and aims at offering the agent 1st agent for a permanent wave which a curl down does not generate during the 2nd agent application especially.

[0011]

[Means for Solving the Problem] By blending quarternary ammonium salt and an anion nature polymer with the 1st agent of a permanent wave which uses mercapto compounds, such as thioglycolic acid, as base resin, as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose These two components formed complex, hair was simply protected at the time of iron actuation, without flowing in rinsing and falling, and a header and this invention were completed for the above-mentioned purposes -- the curl down at the time of the 2nd agent application does not occur -- being attained.

[0012] That is, this invention is the (A) general formula (1) to the agent 1st agent for a permanent wave which uses a mercapto compound as a principal component.

[Formula 2]



(R1, R2, R3, and R4 are either an alkyl group, a hydroxyalkyl radical or benzyl among a formula, among these one piece thru/or two pieces are a carbon number 8 thru/or the long-chain alkyl group of 24, or a long-chain hydroxyalkyl radical, and the remainder is either a carbon number 1 thru/or the alkyl group of 3, a hydroxyalkyl radical or benzyl.) X -- a halogen atom or a carbon number 1 thru/or the alkyl sulfate of 3 -- meaning -- the agent 1st agent for a permanent wave characterized by coming to contain one sort of one sort or two sorts or more, and (B) anion nature polymer of the quarternary ammonium salt expressed or two sorts or more is offered.

[0013] Hereafter, the configuration of this invention is explained in full detail. The quarternary ammonium salt used in this invention is expressed with the above-mentioned general formula (1), among those distearyldimethyl ammonium chloride, stearyl trimethylammonium chloride, stearyl trimethylammonium methyl sulfate, cetyl trimethylammonium chloride, stearyldimethylbenzylammonium chloride, etc. are mentioned as a desirable thing. Moreover, the carbon number of a long-chain alkyl group is [the monoalkyl mold of 14-22 or the carbon number of a long-chain alkyl group of especially a desirable thing] quarternary ammonium salt of the dialkyl mold of 14-22.

[0014] Its one sort or two sorts or more are chosen suitably, and these quarternary ammonium salt is blended. the loadings -- the [for a permanent wave / agent] -- 0.1 - 5 % of the weight is desirable among 1 agent whole quantity. The effectiveness of preventing protection of hair and generating of a

curl down at less than 0.1 % of the weight an anion nature polymer tending to fall in the rinsing phase before iron actuation is not demonstrated enough, and it is not desirable on the stability of a product at 5 % of the weight or more.

[0015] It is the well-known thing which an alginic acid, a pectic acid, polyacrylic acid, Pori methacrylic acid, hyaluronic acid, a carboxymethyl cellulose and the sodium of these polymers, a potassium, and ammonium salt are mentioned, and is widely used in fields, such as cosmetics and drugs, as an anion nature polymer used by this invention. Moreover, the sodium salt of each polymer is desirable on acquisition of a raw material among these anion nature polymers, and the thing of the molecular weight which these anion nature polymers dissolve in water, an alkaline water solution, or an alcoholic water solution is used suitably. Moreover, although the viscosity of 2% water solution is usually 10-100,000cps at 25 degrees C of an anion nature polymer, it is a 10-10,000cps thing preferably.

[0016] moreover, these anion nature polymers -- the [for a permanent wave / agent] -- the inside of 1 agent -- one sort or two sorts or more -- combining -- you may use it -- the loadings -- the [for a permanent wave / agent] -- using 1 agent whole quantity as 100 % of the weight, 0.1 - 20 % of the weight is desirable, and is 0.5 - 10 % of the weight more preferably. If there are few loadings than this range, sufficient effectiveness will not be demonstrated, and if there are more loadings conversely than this range, a mercapto compound will worsen, and osmosis into hair produces trouble in wave formation.

[0017] as a mercapto compound which is the principal component of this invention, the alkali-metal salt of the hydrochloride of thioglycolic acid or its ammonium salt, a monoethanolamine salt, an alkali-metal salt, a cysteine, and acetylcysteine, a sulfate, a sodium sulfite, and a sodium hydrogensulfite etc. mentions -- having -- these mercapto compounds -- one kind -- or two or more kinds may be used, combining. the [of a mercapto compound / for a permanent wave / agent] -- the condition and effectiveness of a wave which form the loadings to the inside of 1 agent -- responding -- the [for a permanent wave / agent] -- it is blended in 1.0 - 10.0% of the weight of the range, using 1 agent whole quantity as 100 % of the weight.

[0018] moreover, to the agent 1st agent for a permanent wave of this invention Usually, the ammonia blended with the agent 1st agent for a permanent wave, Organic alkali, such as monoethanolamine, a sodium carbonate, sodium bicarbonate, A pH regulator like inorganic alkali, such as a sodium hydroxide, a dithio glycolic acid, A reaction regulator like dithio glycolic-acid ammonium, thiolactic acid, an adjuvant like the thioglycerol, An effectiveness enhancement agent like a urea, a sequestering agent like EDTA, a glycerol and a penetrating agent like propylene glycol, Perfume, vitamins, pantothenic acid, a hair tonic like nicotinamide, Polypeptide like a vegetable extract or collagen hydrolyzate, an anionic surface active agent, a cationic surface active agent, a nonionic surface active agent, oil, an ultraviolet ray absorbent, antiseptics, a moisturizer, water, alcohol, a thickener, a coloring material, etc. can be blended in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0019]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, the used test method is described in advance of explanation of each example. In addition, the content of the product shown in the following formulas or front Naka is weight %, respectively.

[0020] (1) the hair-bundle which consists of hair with the wave effectiveness, a curl down prevention effectiveness die length [of 8cm], and a weight of 1g -- the agent 1st agent for a permanent wave of this invention -- for [after being immersed in 20ml for 15 minutes at 30 degrees C] 5 minutes -- a stream -- it rinsed in inside. Next, using the iron for hairdressing warmed at 180 degrees C, iron actuation was performed for 5 seconds at intervals of 2cm about three places of a hair-bundle, and the wave effectiveness was measured according to the following formulas at this time.

[0021] Wave formation effectiveness (%) = $100 \times (a-b)/aa$: Distance between the both ends of the hair-bundle after die-length b:iron actuation of the hair-bundle before iron actuation [0022] next, the hair in which the wave was formed -- the [permanent wave] -- it was immersed at 30 degrees C into 2 agent 50ml, the distance between the both ends of the hair-bundle of 20 minutes after was measured, and the rate of a curl down was calculated according to the following formula.

[0023] Rate (%) of curl down = $100 - \{100 \times (c-b)\} / (a-b)$

a: distance c: between the both ends of the hair-bundle after die-length b: iron actuation of the hair-bundle before iron actuation -- the -- the distance between the both ends of the hair-bundle after 2 agent immersion [0024] (2) the [which created measurement of the hair damage prevention effectiveness hair damage prevention effectiveness by the evaluation approach of (1)] -- the hair-bundle after 2 agent processing was rinsed for 10 minutes with the stream, and it was air-dry at the room temperature for 24 hours, next hair was taken out out of the hair-bundle, and the test for tensile strength was performed. Measurement of a test for tensile strength measured 50 breaking strength of hair each using the hair circuit tester by the El BI chemical company, and calculated the average. Measuring conditions were the temperature of 20 degrees C, and 50% of humidity.

[0025] (3) the hair-bundle which consists of hair with a fall ability effectiveness die length [of iron operating temperature / of 8cm], and a weight of 1g -- the agent 1st agent for a permanent wave of this invention -- for [after being immersed in 20ml for 15 minutes at 30 degrees C] 5 minutes -- a stream -- it rinsed in inside. Next, changing gradually 10 degrees C of irons for hairdressing at a time to 50 degrees C - 200 degrees C, iron actuation was performed to three hair-bundles for 5 seconds at intervals of 2cm, and the temperature of the iron for hairdressing with which the wave formation effectiveness becomes 50% was searched for at this time.

[0026] According to the above-mentioned approach, fall ability of the wave effectiveness, the prevention effectiveness of a curl down, the hair damage prevention effectiveness, and iron operating temperature was evaluated about the agent 1st agent for a permanent wave shown in one to examples 1-3 and example of comparison 3 table 1. The result is indicated to this table.

[0027] In addition, the agent 2nd agent for a permanent wave used the thing of the following formula.

(The 2nd agent)

Component Weight % sodium bromate 6.0 purified water ** Section [0028]

[Table 1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
成分	チオグリコール酸アンモニウム (50%溶液)	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	モノエタノールアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	アルギン酸ナトリウム	1.0					
	アルギン酸		2.0				
	ポリアクリル酸ナトリウム			4.0			4.0
	塩化セチルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0	0.5		1.0	
	塩化ステアリルジメチルアンモニウム			0.5			
	エチル酸二ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	精製水	残部			残部		
評価	ウェーブ効果 (%)	69%	74%	72%	54%	53%	59%
	カーラダウン率 (%)	14%	8%	11%	46%	48%	39%
	毛髪貫通力試験 (破断強度 g)	63g	68g	62g	43g	44g	46g
	アイロン操作温度	150°C	150°C	150°C	170°C	170°C	160°C

[0029] When the anion nature polymer and quarternary ammonium salt of this invention are blended so that clearly from Table 1, the wave formation effectiveness is also high, the rate of a curl down is also low, and damage on hair can also form a wave at low iron temperature few.

[0030] According to the above-mentioned approach, fall ability of the wave effectiveness, the prevention effectiveness of a curl down, the hair damage prevention effectiveness, and iron operating temperature was evaluated about the agent 1st agent for a permanent wave shown in four to examples 4-6 and example of comparison 6 table 2. The result is indicated to this table.

[0031] In addition, the agent 2nd agent for a permanent wave used the thing of the following formula.

(The 2nd agent)

Component Weight % hydrogen peroxide solution 2.5 phosphoric acids 0.01 purified water **

Section [0032]

[Table 2]

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6
成分	チオグリコール酸アンモニウム (50%溶液)	1.0		9.0	1.0		9.0
	L-システイン	6.0			6.0		
	N-アセチル-L-システイン		3.0			3.0	
	チオグリコール酸モノエタノールアミン (40%溶液)		10.0			10.0	
	モノエタノールアミン	2.5	0.5	0.5	2.5	0.5	0.5
	アンモニア水 (28%)		2.0			2.0	
	炭酸水素アンモニウム			4.5			4.5
	カルボキシメチルセルコースナトリウム (エーテル化度=0.8)	4.0					
	ペクチン酸		0.5			0.5	
	ヒアルロン酸ナトリウム (分子量=50万)			2.0			
	キサンタンガム						2.0
	塩ヒステアリルトリメチルアンモニウム	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	エデト酸二ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	精製水	残部		残部			
評価値	ウェーブ効果 (%)	52%	60%	58%	38%	47%	42%
	カールダウン率 (%)	11%	8%	13%	62%	39%	48%
	毛髪損傷防止効果 (切断強度 g)	76g	69g	69g	58g	52g	48g
	アイロン操作温度	170°C	170°C	160°C	200°C	190°C	190°C

[0033] When the anion nature polymer and quarternary ammonium salt of this invention are blended

so that clearly from Table 2, the wave formation effectiveness is also high, the rate of a curl down is also low, and damage on hair can also form a wave at low iron temperature few compared with the conventional agent 1st agent for a permanent wave (example of a comparison).

[0034] The iron permanent wave was actually carried out on the Homo sapiens hair about the agent 1st agent for a permanent wave which shows a presentation in Table 3 to the permanent wave operating special member of an example 7 and 720 examples of a comparison, and generating of the bruise of hair, an iron operate time, and a curl down was evaluated after iron permanent wave processing to it. a ""criterion -- the bruise of hair -- it is good" -- "-- usually -- " -- "-- it is bad -- " -- a three-stage -- it is -- an iron operate time -- it is short" -- "-- usually -- " -- "-- it is long -- " -- a three-stage -- it is -- generating of a curl down -- it is few" -- "-- usually -- " -- "-- many -- " -- the three-stage estimated and "it being "good" and short" and people's number which answered "it is few" be indicated to this table about these evaluation results, respectively. In addition, the agent 2nd agent for a permanent wave used the same thing as an example 1.

[0035]

[Table 3]

		実施例7	比較例7
成分	チオグリコール酸アンモニウム (50%溶液)	9. 0	9. 0
	モノエタノールアミン	1. 0	1. 0
	アンモニア水 (28%)	1. 0	1. 0
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度=0. 75)	3. 0	—
	塩ヒステアリルトリメチルアンモニウム	1. 0	1. 0
	カラギーナン	—	3. 0
	エデト酸二ナトリウム	0. 1	0. 1
	香料	0. 1	0. 1
	精製水	適量	
評価	髪の傷み (「良」 と答えた人数)	18 人	3 人
	アイロン操作時間 (「短」 と答えた人数)	20 人	1 人
	カールダウンの発生 (「少」 と答えた人数)	19 人	1 人

[0036] When the anion nature polymer and quarternary ammonium salt of this invention were blended so that clearly from Table 3, the wave could be formed by time amount also with an iron operate time there is also little damage on hair and short, and there was also very still less generating of a curl down.

[0037]

[Effect of the Invention] When the wave by the iron for hairdressing is fixed, the agent 1st agent for a permanent wave of this invention is excellent in the protective effect of hair, and can form a wave by short contact time with low iron temperature or a low iron, and has the advantage which prevents generating of the curl down to which a wave is especially extended during the 2nd agent application.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271039

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.⁵

A 6 1 K 7/09

識別記号

庁内整理番号

8615-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-98670

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月24日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番 4 号

(72)発明者 杉本 憲一

神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番28号 鐘

紡株式会社化粧品研究所内

(72)発明者 田中 清子

神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番28号 鐘

紡株式会社化粧品研究所内

(54)【発明の名称】 パーマネントウェーブ用剤第 1 剤

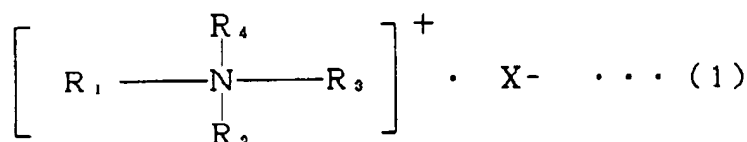
(57)【要約】

【構成】 メルカプト化合物を主成分とするパーマネントウェーブ用剤第 1 剤に特定の第 4 級アンモニウム塩と陰イオン性重合体を配合することを特徴とするパーマネントウェーブ用剤第 1 剤。

【効果】 本発明のパーマネントウェーブ用剤第 1 剤は、アイロンパーマ施術時に使用するアイロンの熱から毛髪を保護し、低い温度あるいは短時間でのアイロンとの接触でウェーブを形成することができ、かつ第 2 剤塗布時にカールダウンが発生しない特徴を有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メルカプト化合物を主成分とするパーマ



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかであり、このうち1個乃至2個は炭素数8ないし24の長鎖アルキル基または長鎖ヒドロキシアルキル基であり、残りは炭素数1ないし3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかである。Xはハロゲン原子または炭素数1ないし3のアルキル硫酸塩を意味する)で表される第4級アンモニウム塩の1種または2種以上と、(B)陰イオン性重合体の1種または2種以上を含有してなることを特徴とするパーマネットウェーブ用剤第1剤。

【請求項2】 陰イオン性重合体が、アルギン酸、ペクチン酸、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロースおよびこれら陰イオン性重合体のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩である請求項1記載のパーマネットウェーブ用剤第1剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はパーマネットウェーブ用剤第1剤に関し、更に詳しくは整髪用アイロン操作により毛髪にウェーブを形成させるアイロンパーマ（アイパー）用のパーマネットウェーブ用剤第1剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】パーマネットウェーブ用剤は、チオグリコール酸やシステインなどのメルカプト化合物（還元剤）を主剤とする水溶液に、アンモニア、モノエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの塩基性物質を加えてpH6～10に調整したものを第1剤とし、臭素酸ナトリウム、過酸化水素などの酸化剤の水溶液を第2剤としてなるものである。

【0003】そして、かかるパーマネットウェーブ用剤によって毛髪にウェーブをかけるメカニズムは、第1剤により毛髪中のケラチン蛋白質に含まれているシスチンのジスルフィド結合を還元することによってメルカプト基として切断し、ロッドなどに固定して毛髪をカールし、第2剤によってメルカプト基を酸化して毛髪に新たなジスルフィド結合を生成させ、ウェーブを固定化させようとするものである。

【0004】これらのパーマネットウェーブ用剤は、一般に、第1剤の処理方法や操作方法によって分類され、

ネットウェーブ用剤第1剤に、(A)一般式(1)

【化1】

それらは室温で処理するコールド式パーマ、40～60℃の熱をかけてより反応を促進させる加温式パーマ、第1液処理後に水洗してから160～180℃に加熱した整髪用アイロンを用いてより強固なウェーブを形成するアイロンパーマ（アイパー）等が挙げられる。

【0005】しかしながら、このような従来の薬剤によるパーマネットウェーブでは、ウェーブ効果の程度に応じて毛髪が損傷を受けることが確認されており、すなわち、第1剤による還元で切断されたシスチンのジスルフィド結合が、つづく第2剤による酸化で完全にもとどりにジスルフィド結合を形成してシスチンに再生するとは限らず、第1剤による処理によってシスチンより生じたメルカプト基の一部は第2剤によって過剰酸化を受けたり、あるいは毛髪中に残存しているチオグリコール酸等の還元剤と反応してジスルフィド結合を生成する。主としてこのような副反応が起こること、ケラチン蛋白質の一部が溶出し、また毛髪中の残存部分も物理的、化学的変化を受けるなどの原因によって、毛髪に違和感やサササした感じを与えるばかりでなく、毛髪が多大な損傷を受けることになる。

【0006】特に、第1剤処理後に整髪用アイロンによる熱を利用してウェーブを固定するアイロンパーマにおいては、毛髪ケラチン蛋白質が熱変性を受け、その損傷も大きく、アイロンのかけすぎにより、髪が切れる状況までも発生する。また、アイロン操作による固定後、第2剤で酸化する過程において、せっかくウェーブをかけた毛髪が第2剤塗布中に伸びる現象（カールダウン）が発生し、アイロンでの固定時とイメージの異なった仕上がりとすることが多かった。

【0007】従ってアイロンパーマにおいては、熱による切れ毛を防止する意味で出来るだけ低温で、或いは短いアイロンとの接触時間でウェーブを形成し、かつ毛髪の傷みが少なく、また、カールダウンが少ないアイロンパーマ用のパーマネットウェーブ用剤第1剤が強く望まれている。しかしながら、このようなアイロン用のパーマネットウェーブ用剤第1剤は、未だ市場には見当たらないのが現状である。

【0008】また、一般にパーマネットウェーブ用剤において、毛髪の損傷や毛髪からの蛋白質の溶出防止をいう目的で、多くの試みがなされており、ポリマーを配合した公知の方法としては、例えば、特開昭57-206606号公報には、キサンタンガムを配合し、施術中に

おける液だれと不快臭がなく、手荒れを防止しソフトで弾力性のあるウェーブを形成するパーマネントウェーブ用剤第1剤が開示されている。また第4級アンモニウム塩を配合した公知の方法としては特開昭57-85309号公報には、第4級アンモニウム塩とセラチン加水分解物を配合し、毛髪の損傷を防止し、毛髪の感触に優れたパーマネントウェーブ用剤第1剤が開示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公知のパーマネントウェーブ用剤を用いて、第1剤処理後水洗し、整髪用アイロンによりウェーブの固定というアイロンパーマ処理を行った場合、毛髪の保護が不十分であり毛髪の損傷を防止することができず、また、ウェーブを形成する温度を低くすることも不可能であり、特に、第2剤塗布中に伸びてしまうカールダウンの発生を防止する効果においては充分ではない。

【0010】本発明は、アイロンによる熱から毛髪を保護し、従来のものよりも低温或いは短時間のアイロンと

の接触でウェーブを形成し、特に、第2剤塗布中にカールダウンが発生しないパーマネントウェーブ用剤第1剤を提供することを目的とするものである。

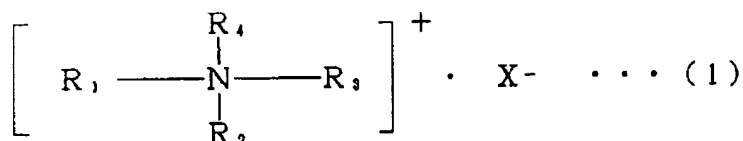
【0011】

【課題を解決する為の手段】本発明者は上記目的を達成するために、鋭意研究した結果、チオグリコール酸等のメルカプト化合物を主剤とするパーマネントウェーブ第1剤に、第4級アンモニウム塩と陰イオン性重合体を配合することにより、これら2つの成分が複合体を形成し、簡単に水洗では流れ落ちずにアイロン操作時に毛髪を保護し、第2剤塗布時のカールダウンが発生しない等上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明は、メルカプト化合物を主成分とするパーマネントウェーブ用剤第1剤に、

(A) 一般式(1)

【化2】



(式中、R1、R2、R3 およびR4 はアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかであり、このうち1個乃至2個は炭素数8ないし24の長鎖アルキル基または長鎖ヒドロキシアルキル基であり、残りは炭素数1ないし3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはベンジル基のいずれかである。Xはハロゲン原子または炭素数1ないし3のアルキル硫酸塩を意味する)で表される第4級アンモニウム塩の1種または2種以上と、(B) 陰イオン性重合体の1種または2種以上を含有してなることを特徴とするパーマネントウェーブ用剤第1剤を提供するものである。

【0013】以下、本発明の構成について詳述する。本発明において使用される第4級アンモニウム塩は、上記一般式(1)で表され、そのうち好ましいものとしては、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。また、特に好ましいものは、長鎖アルキル基の炭素数が14~22のモノアルキル型或いは長鎖アルキル基の炭素数が14~22のジアルキル型の第4級アンモニウム塩である。

【0014】これら第4級アンモニウム塩は、その1種または2種以上が適宜選択され配合される。その配合量はパーマネントウェーブ用剤第1剤全量中0.1~5重量%が好ましい。0.1重量%未満では、アイロン操作

前の水洗段階で陰イオン性重合体が落ちやすく毛髪の保護やカールダウンの発生を防止する効果が十分発揮されず、また、5重量%以上では、製品の安定性上好ましくない。

【0015】本発明で使用する陰イオン性重合体としては、アルギン酸、ペクチン酸、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロースおよびこれらの重合体のナトリウム、カリウムおよびアンモニウム塩が挙げられ、化粧品や医薬品等の分野で広く用いられている公知のものである。また、これらの陰イオン性重合体のうち、原料の入手上、各重合体のナトリウム塩が好ましく、これらの陰イオン性重合体は水、アルカリ性水溶液あるいはアルコール性水溶液に溶解する分子量のものが適宜使用される。また、陰イオン性重合体の25℃で2%水溶液の粘度は通常10~100,000cpsであるが、好ましくは10~10,000cpsのものである。

【0016】また、これらの陰イオン性重合体は、パーマネントウェーブ用剤第1剤中に1種もしくは2種以上組み合わせて使用してもよく、その配合量は、パーマネントウェーブ用剤第1剤全量を100重量%として、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは、0.5~10重量%である。この範囲よりも配合量が少ないと十分な効果が発揮されず、又、逆にこの範囲よりも配合量が多いとメルカプト化合物が毛髪内への浸透が悪くなり、ウェーブ形成に支障を生じる。

【0017】本発明の主成分であるメルカプト化合物と

しては、チオグリコール酸又はそのアンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、アルカリ金属塩、システイン、アセチルシステインの塩酸塩、硫酸塩、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムのアルカリ金属塩などが挙げられ、これらのメルカプト化合物を1種類もしくは2種類以上組み合わせ使用してもよい。メルカプト化合物のパーマネントウェーブ用剤第1剤中への配合量は、形成するウェーブの状態や効果に応じて、パーマネントウェーブ用剤第1剤全量を100重量%として、1.0～10.0重量%の範囲で配合される。

【0018】また、本発明のパーマネントウェーブ用剤第1剤には、通常パーマネントウェーブ用剤第1剤に配合されているアンモニア、モノエタノールアミン等の有機アルカリ、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリのようなpH調整剤、ジチオグリコール酸、ジチオグリコール酸アンモニウムのような反応調整剤、チオ乳酸、チオグリセロールのような補助剤、尿素のような効果増強剤、EDTAのような金属イオン封鎖剤、グリセリンやプロピレングリコールのような浸透剤、香料、ビタミン類、パントテン酸、ニコチン酸アミドのような養毛剤、植物抽出液やカラーゲン加水分解物のようなポリペプチド、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、油分、紫外線吸収剤、防腐剤、保湿剤、水、アルコール、増粘剤、色剤等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、各例の説明に先立ち、使用した試験方法について述べる。なお、以下の処方や表中に示す生成物の含有量はそれぞれ重量%である。

【0020】(1)ウェーブ効果、カールダウン防止効果

長さ8cm、重さ1gの毛髪からなる毛束を本発明のパーマネントウェーブ用剤第1剤20mlに30℃で15分間浸漬した後、5分間流水中で水洗した。次に、180℃に加温した整髪用アイロンを用いて、毛束の3ヵ所について2cm間隔で5秒間アイロン操作を行い、このとき、以下の式に従ってウェーブ効果を測定した。

【0021】ウェーブ形成効果(%) = $100 \times (a - b) / a$

a : アイロン操作前の毛束の長さ

b : アイロン操作後における毛束の両末端間の距離

【0022】次に、ウェーブを形成した毛髪をパーマネントウェーブ第2剤50ml中に30℃で浸漬し、20分後の毛束の両末端間の距離を測定し、カールダウン率を下記の式に従って計算した。

【0023】カールダウン率(%) = $100 - \{100 \times (c - b) / (a - b)\}$

a : アイロン操作前の毛束の長さ

b : アイロン操作後における毛束の両末端間の距離

c : 第2剤浸漬後における毛束の両末端間の距離

【0024】(2)毛髪損傷防止効果

毛髪損傷防止効果の測定は、(1)の評価方法で作成した第2剤処理後の毛束を流水で10分間水洗し、室温にて24時間風乾し、次に、毛束中から毛髪を取り出し、引張強度試験を行なった。引張強度試験の測定は、エル・ビー・ケミカル社製ヘアーテスターを用いて毛髪の破断強度を各50本測定し、その平均値を求めた。測定条件は、温度20℃および湿度50%であった。

【0025】(3)アイロン操作温度の低下能効果

長さ8cm、重さ1gの毛髪からなる毛束を本発明のパーマネントウェーブ用剤第1剤20mlに30℃で15分間浸漬した後、5分間流水中で水洗した。次に、整髪用アイロンを50℃～200℃まで10℃づつ段階的に変化させながら、毛束3ヵ所に2cm間隔で5秒間アイロン操作を行い、このとき、ウェーブ形成効果が50%となる整髪用アイロンの温度を求めた。

【0026】実施例1～3、比較例1～3

表1に示すパーマネントウェーブ用剤第1剤について、上記の方法に従って、ウェーブ効果、カールダウンの防止効果、毛髪損傷防止効果、アイロン操作温度の低下能の評価を行った。その結果を同表に記載する。

【0027】尚、パーマネントウェーブ用剤第2剤は下記の処方のものを使用した。

(第2剤)

成分	重量%
臭素酸ナトリウム	6.0
精製水	残部

【0028】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
成分	チオグリコール酸アンモニウム (50%溶液)	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	モノエタノールアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	アルギン酸ナトリウム	1.0					
	アルギン酸		2.0				
	ポリアクリル酸ナトリウム			4.0			4.0
	塩ビセチルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0	0.5		1.0	
	塩ビステアリルジメチルアンモニウム			0.5			
	エデト酸ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	精製水	残 部			残 部		
評価	ウェーブ効果 (%)	69%	74%	72%	54%	53%	59%
	カールダウン率 (%)	14%	8%	11%	46%	48%	39%
	毛髪損傷防止効果 (破壊強度 g)	63g	68g	62g	43g	44g	46g
	アイロン操作温度	150℃	150℃	150℃	170℃	170℃	160℃

【0029】表1から明らかなように、本発明の陰イオン性重合体と第4級アンモニウム塩を配合した場合、ウェーブ形成効果も高く、カールダウン率も低く、毛髪の損傷も少なく、また、低いアイロン温度でウェーブを形成することができる。

【0030】実施例4～6、比較例4～6
表2に示すパーマネントウェーブ用剤第1剤について、上記の方法に従って、ウェーブ効果、カールダウンの防止効果、毛髪損傷防止効果、アイロン操作温度の低下能の評価を行った。その結果を同表に記載する。

【0031】尚、パーマネントウェーブ用剤第2剤は下記の処方のものを使用した。

(第2剤)

成分	重量%
過酸化水素水	2.5
リン酸	0.01
精製水	残 部

【0032】

【表2】

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例4	比較例5	比較例6
成 分	チオグリコール酸アンモニウム (50%溶液)	1.0		9.0	1.0		9.0
	L-システイン	6.0			6.0		
	N-アセチル-L-システイン		3.0			3.0	
	チオグリコール酸モノエタノールアミン (40%溶液)		10.0			10.0	
	モノエタノールアミン	2.5	0.5	0.5	2.5	0.5	0.5
	アンモニア水 (28%)		2.0			2.0	
	炭酸水素アンモニウム			4.5			4.5
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度=0.8)	4.0					
	ペクチン酸		0.5			0.5	
	ヒアルロン酸ナトリウム (分子量=50万)			2.0			
	キサントガム						2.0
	塩ヒステアリルトリメチルアンモニウム	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	エドト酸ナトリウム	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	精製水	残部		残部			
評 価	ウェーブ効果 (%)	52%	60%	58%	38%	47%	42%
	カールダウン率 (%)	11%	8%	13%	62%	39%	48%
	毛髪損傷防止効果 (破壊強度 g)	76g	69g	69g	58g	52g	48g
	アイロン操作温度	170℃	170℃	160℃	200℃	190℃	190℃

【0033】表2から明らかなように、本発明の陰イオン性重合体と第4級アンモニウム塩を配合した場合、ウェーブ形成効果も高く、カールダウン率も低く、毛髪の損傷も少なく、また、従来のパーマネントウェーブ用剤第1剤（比較例）に比べて低いアイロン温度でウェーブを形成することができる。

【0034】実施例7、比較例7

20名のパーマネントウェーブ施術専門員に、表3に組成を示すパーマネントウェーブ用剤第1剤について実際にヒト頭髪上でアイロンパーマを実施し、アイロンパーマ処理後に、髪の毛の傷み、アイロン操作時間、カールダウ

ンの発生を評価した。判定基準は、髪の毛の傷みは「良い」「普通」「悪い」の3段階で、アイロン操作時間は「短い」「普通」「長い」の3段階で、カールダウンの発生は「少ない」「普通」「多い」の3段階で評価し、これらの評価結果について、それぞれ「良い」、「短い」及び「少ない」と答えた人の人数を同表に記載した。尚、パーマネントウェーブ用剤第2剤は実施例1と同じものを用いた。

【0035】

【表3】

		実施例7	比較例7
成分	チオグリコール酸アンモニウム (5.0%溶液)	9.0	9.0
	モノエタノールアミン	1.0	1.0
	アンモニア水 (2.8%)	1.0	1.0
	カルボキシメチルセルロースナトリウム (エーテル化度=0.75)	3.0	—
	塩ヒステアリルトリメチルアンモニウム	1.0	1.0
	カラギーナン	—	3.0
	エデト酸二ナトリウム	0.1	0.1
	香料	0.1	0.1
	精製水	適量	
評価	髪の傷み (「良し」と答えた人数)	18人	3人
	アイロン操作時間 (「短し」と答えた人数)	20人	1人
	カールダウンの発生 (「少し」と答えた人数)	19人	1人

【0036】表3から明らかなように、本発明の陰イオン性重合体と第4級アンモニウム塩を配合した場合、毛髪の損傷も少なく、また、アイロン操作時間も短い時間でウェーブを形成することができ、更にカールダウンの発生も非常に少なかった。

【0037】

【発明の効果】本発明のパーマメントウェーブ用剤第1剤は、整髪用アイロンによるウェーブの固定を行った場合、毛髪の保護効果に優れ、また低いアイロン温度或いはアイロンとの短い接触時間でウェーブを形成することができ、特に、第2剤塗布中にウェーブが伸びてしまうカールダウンの発生を防止する利点を有している。